

**English Abstract
DE 4012982**

Derwent Title:

Removing harmful (in)organic substance from gases - by addn. of finely divided substance with active surface and filtration

Original Title: DE4012982A1: Verfahren zur Reinigung von Gasen und Abgasen von anorganischen und organischen Schadstoffen

Assignee: FTU GMBH Non-standard company

Inventor: FICHTEL R;

Accession/ Update: 1991-326329 / 199744

IPC Code: B01D 47/00 ; B01D 51/00 ; B01D 53/02 ; B01J 20/08 ;

Derwent Classes: E19; J01; E37;

Manual Codes: E07-A01(Furan [exc. tetrahydrofuran]) , E07-A04(Heterocyclic, mononuclear ring with more than one O) , E10-G02H(Other monoester, use) , E10-H02E(Cl, bonded to aromatic ring) , E11-Q02(Removal, effluent treatment - processes, apparatus) , E31-P02B(Zeolite use) , E31-P03(Use of silica, other than mixture with alumina) , E34-C02(Al (hydr)oxide use) , J01-E02B(Treating waste gases with solid adsorbents)

Derwent Abstract: (DE4012982A) In freeing gases and waste gases from harmful (in)organic substances by addn. of surface-active substances to the gas stream and sepn. on a filter, finely powdered activated Al₂O₃, SiO₂ gel, kieselguhr, finely powdered zeolite and/or similar inorganic substances are blown into the gas stream, gas and solid are mixed, the solid is collected on a flat filter, is left on the filter as a renewable, loose, adsorption layer of adequate depth, and the solids loaded with harmful substances are removed mechanically.

USE/Advantage - Sepn. of Hg, Cd, As, Sb, Tl and other volatile heavy metals, and/or of PCBs, CKWs, dioxines/furans and/or PAKs is claimed. The inorganic adsorbent is non-combustible and thermally stable, and may be loaded with reactive catalysts, e.g. heavy metals, without danger of self-ignition. The hot exhausted adsorbent does not calcify on storage or action of air. Residual contents of the conventional harmful substances are removed.

Family: PDF Patent Pub. Date Derwent Update Pages Language IPC Code
DE4012982A * 1991-10-31 199145 German B01D 47/00
Local appls.: DE1990004012982 Filed:1990-04-24 (90DE-4012982)

Priority Number: Application Number Filed Original Title
DE1990004012982 1990-04-24 VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON GASEN UND ABGASEN VON ANORGANISCHEN UND ORGANISCHEN SCHADSTOFFEN



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 40 12 982 A 1

21 Aktenzeichen: P 40 12 982.9
22 Anmeldetag: 24. 4. 90
43 Offenlegungstag: 31. 10. 91

51 Int. Cl. 5:
B 01 D 53/02
B 01 D 53/34
B 01 D 47/00
B 01 D 51/00
B 01 D 53/36
B 01 J 20/08
B 01 J 20/10
B 01 J 20/18
// B 01 J 23/00, 21/06

DE 40 12 982 A 1

71 Anmelder:
FTU GmbH, 8130 Starnberg, DE

72 Erfinder:
Fichtel, Roland, Dipl.-Kaufm., 8130 Starnberg, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 36 16 310 C2
DE 35 21 725 C2
DE 29 35 464 C2
DE 26 56 803 C2
DE 39 15 934 A1
DE 38 16 599 A1
DE 37 18 284 A1
DE 36 05 006 A1
DE 35 43 531 A1
DE 35 29 272 A1
DE 34 29 332 A1
DE 34 00 134 A1
DE 33 08 927 A1

DE 31 49 579 A1
DE 30 20 049 A1
DE 29 04 515 A1
DE 26 17 053 A1
DE 25 17 527 A1
DE-OS 21 53 777
GB 21 22 916 A
US 28 75 847 A1
EP 02 53 563 A1

MENGEL, Manfred: Molekularsieb-Zeolithe. In:
Fortschritte d. Verfahrenstechnik, Bd. C23, 1985,
S. 271-292;
- JP 63-72325 A. In: Patents Abstracts of Japan. C-520
Aug., 15, 1988, Vol. 12/No. 299;

54 Verfahren zur Reinigung von Gasen und Abgasen von anorganischen und organischen Schadstoffen

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Gasen und Abgasen von anorganischen und organischen Schadstoffen durch Zugabe oberflächenaktiver Substanzen in den Gasstrom und deren Abscheidung an Filtern in der Weise, daß feinpulveriges aktiviertes Aluminiumoxid, Kieselgel, Kieselgur, feinpulverige Zeolithe und/oder ähnliche anorganische Stoffe in den Gasstrom eingeblasen, Gas und Feststoff durchmischt, die Feststoffe auf ein Flächenfilter aufgetragen, als erneuerbare, lockere, hinreichend tiefe Adsorptionsschicht auf dem Filter belassen und die Feststoffe von dort mechanisch mit Schadstoffen beladen entfernt werden.
Abgeschieden werden können Quecksilber, Arsen, Thallium, Antimon, NOx, SO2, PCBs, CKWs, PAKs und Dioxine und Furane.

DE 40 12 982 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Gasen und Abgasen von anorganischen und organischen Schadstoffen durch Zugabe oberflächenaktiver Substanzen in den Gasstrom und deren Abscheidung an Flächenfiltern.

Thermische Prozesse liefern Abgabe mit anorganischen und organischen Schadstoffen. Bekannte thermische Prozesse sind die Verbrennungen von Abfällen aus dem Haushalt und aus der Industrie. Hierbei gibt es die klassischen Schadstoffe HCl, SO₂ und HF und die ökotoxischen Schadstoffe Hg, PCB, CKW, PAK und die chlorierten Dioxine und Furane (nachfolgend abgekürzt zu Dioxine/Furane).

Die Einhaltung der Grenzwerte ist bei den klassischen Schadstoffen kein Problem. Erhebliche Schwierigkeiten bereiten dagegen ökotoxische Schadstoffe, insbesondere Hg und die Dioxine/Furane.

Mögliche Abscheideverfahren für die ökotoxischen Schadstoffe stellen die Aktivkohle-Türme dar. Hierbei wird das zu reinigende Gas in letzter Stufe durch eine Schüttung von Formaktivkohle geleitet. Sie sind voluminös und brandgefährdet.

Der Einsatz von Gemischen aus Ca(OH)₂ und Aktivkohle führt ebenfalls zu guten Abscheidegraden für die angesprochenen Schadstoffe. Ein Problem dieses Verfahrens ist jedoch die Versteinerung der heißen gebrauchten Massen bei langer Lagerung und Luftfeinwirkung bei höheren Temperaturen.

Es besteht also das Bedürfnis nach einem Verfahren das die ökotoxischen Schadstoffe aus den Abgasen ohne die angeführten Nachteile bewerkstelligt. Weiterhin sollen dabei auch noch Restgehalte der klassischen Schadstoffe abgeschieden werden. Außerdem wird ein Verfahren gesucht, das den Einsatz von Stoffen mit Katalysatorbeaufschlagung für Oxidationen, Reduktionen und Umwandlungen aller Art zuläßt.

Die Lösung der Aufgabe der Erfindung erfolgt dadurch, daß feinpulveriges aktiviertes Aluminiumoxid, Kieselgel, Kieselgur, feinpulverige Zeolithe und/oder ähnliche anorganische Stoffe in den Gasstrom eingeblasen, Gas und Feststoff durchmischt, die Feststoffe auf einen Flächenfilter aufgetragen, als erneuerbare, lockere, hinreichend tiefe Adsorptionsschicht auf dem Filter belassen und die Feststoffe von dort mechanisch mit Schadstoffen beladen entfernt werden. Es werden also erfindungsgemäß nichtbrennbare, thermisch stabile anorganische Stoffe eingesetzt, die über eine hohe aktive Oberfläche verfügen. Diese Eigenschaften treffen insbesondere auf aktiviertes Aluminiumoxid zu. Es verfügt über eine im weiten Bereich einstellbare aktive Oberfläche, die von 20 µm bis 1000 µm reichen kann. Außerdem kann es in einer Feinheit hergestellt werden, daß die Kornverteilung zu 100% kleiner 22 µm ist. Aktive Oberfläche und Feinheit sind im weiten Bereich einstellbar.

Bevorzugte Bereiche der aktiven Oberfläche sind 40 bis 500 m², insbesondere der Bereich von 50 bis 250 m².

Entsprechendes gilt für Kieselgel, Kieselgur und die feinpulverigen Zeolithe. Sie können durch die Art ihrer Herstellung und/oder durch nachträgliche Behandlung so konditioniert werden, daß sie den Ansprüchen 2, 3 und 4 der vorliegenden Erfindung genügen. Bei einer Kornverteilung 100% < 100 µm lassen sich Gas und Feststoffe ausreichend gut und schnell verwirbeln und auch wieder an Flächenfiltern abscheiden.

Als Flächenfilter haben sich Gewebefilter bestens bewährt. Je nach Temperatur des Abgases kommen halo-

genfreie Kunststoffe, Teflon oder bei Temperaturen über 250°C metallische oder keramische Filter in Frage.

Die anorganischen oberflächenaktiven Stoffe haben noch den besonderen Vorteil, daß sie mit reaktionsfähigen Katalysatoren beaufschlagt werden können, ohne daß die Gefahr der Selbstentzündung besteht. Als Katalysatoren kommen die Schwermetalle Vanadin, Wolfram, Molybdän, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Zinn, Zink und/oder Titan als Elemente oder Verbindungen in Frage. Die Schwermetalle werden vor dem Einsatz auf die oberflächenaktiven Substanzen aufgebracht. Hierfür gibt es bekannte Verfahren. Möglich ist auch der Einbau von Schwermetallen während der Herstellung der oberflächenaktiven Stoffe, z. B. bei der Fällung von Al(OH)₃ oder Kieselgel.

Mit dieser Kombination aus Katalysator und oberflächenaktive Substanz kann multifunktionell gearbeitet werden. So lassen sich die angeführten ökotoxischen Schadstoffe abscheiden, gleichzeitig aber auch Reaktionen durchführen. Bekannte Reaktionen sind die Oxidation von NO zu NO₂ oder auch von SO₂ zu SO₃. Von besonderer Wichtigkeit ist die Reduktion von NO_x zu N₂ mit Hilfe von NH₃. Da Reaktionsflächen beliebiger Größe angeboten werden können, verläuft letztere Reaktion auch im Temperaturbereich von 70 bis 350°C, also deutlich unter dem Temperaturbereich des Standes der Technik. Dies gilt auch bei den verfahrensgemäßen hohen Raumgeschwindigkeiten.

Sollen auch noch Restgehalte an HCl oder SO₂ sicher abgeschieden werden, dann werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren den anorganischen oberflächenaktiven Stoffen noch feinpulverige basische Stoffe, z. B. Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat, in solchen Mengen zugesetzt, daß ihr Gehalt weniger als 50% beträgt.

Es liegt in diesem Falle ein trifunktionelles Sorptionsmittel vor, wenn die oberflächenaktive Substanz mit Katalysatoren beaufschlagt ist und gleichzeitig basische Stoffe anwesend sind.

Die Sorption von flüchtigen Schwermetallen kann wesentlich verstärkt werden, wenn sich auf den oberflächenaktiven Stoffen noch Schwefel in feiner Verteilung, Sulfide und/oder schwefelabgebende Stoffe befinden. Schwefel kommt als sogenannte Schwefelblume zur Anwendung. Es wird zweckmäßigerweise mit den oberflächenaktiven Substanzen gemischt und dann zum Einsatz gebracht. Zu den Sulfiden zählen H₂S, NaHS, Na₂S, Trimercaptos-triazin u. dgl. Anstelle der Natriumverbindungen lassen sich auch die Kalium- und Calciumverbindungen einsetzen.

Zu den schwefelabgebenden Verbindungen zählt vor allem Natriumthiosulfat, das bei Temperatureinwirkung oder bei Anwesenheit von Säuren Schwefel in feiner Verteilung abgibt.

Die Sulfide und das Natriumthiosulfat werden bevorzugt als Lösungen auf die oberflächenaktiven Substanzen aufgebracht und dann die Gemische getrocknet. Die Zugabe zu den Lösungen, aus denen bestimmte oberflächenaktive Substanzen hergestellt werden, ist ebenfalls mit Erfolg möglich.

Eine weitere Form der Zugabe besteht darin, die löslichen Salze in Wasser gelöst in den Abgasstrom einzubringen und die Feststoffe zusammen mit den oberflächenaktiven Substanzen gegen die Filter zu blasen.

Die Menge der Schwefelverbindungen richtet sich nach der Konzentration der flüchtigen Schwermetalle im Gasstrom und auch nach der Gastemperatur. Sie

werden üblicherweise im deutlichen stöchiometrischen Überschuß eingesetzt. Der stöchiometrische Faktor beträgt 1 bis 1000, vorzugsweise 10 bis 100. Je höher die Temperatur desto höher ist auch der stöchiometrische Faktor.

Bei Einsatz von Schwefel oder Schwefelverbindungen ist es empfehlenswert, soviel $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zuzusetzen, daß alle Oxidationsprodukte in Form von SO_2 eingebunden werden können. Auch Oxidation von NO zu NO_2 ist die Anwesenheit basischer Stoffe zur Bindung von NO_2 günstig. Die Menge der basischen Substanzen richtet sich nach der Temperatur und der Konzentration des NO_x . Bei tiefen Temperaturen (z. B. 20°C) und wenig NO_x ist keine basische Substanz erforderlich.

Zu den flüchtigen Schwermetallen zählen vor allem Quecksilber und Cadmium, dann Arsen, Antimon und Thallium. Sie können in elementarer Form oder als Verbindungen abgeschieden werden.

Zu den ökotoxischen Schadstoffen werden vor allem die chlorierten Dioxine und Furane gerechnet. Weiterhin gehören die polychlorierten Biphenyle und die schwerflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe, z. B. Hexachlorbenzol und Hexachlorcyclohexan, zu dieser Gruppe. Schließlich werden auch noch die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Benz(a)pyren, dazugerechnet.

Mit Vorteil kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Reinigung von Gasen und Abgasen von anorganischen und organischen Schadstoffen in der Weise angewandt werden, daß in einer 1. Stufe im wesentlichen eine Abscheidung der sauren Bestandteile mit herkömmlichen Reinigungsmethoden, z. B. Trockensorption, konditionierte Trockensorption, Sprühsorption oder Naßwäsche durchgeführt und dann in einer 2. Stufe die weitergehende Reinigung des Abgases nach dem beanspruchten Verfahren erfolgt.

Die Vorreinigung zählt zum Stande der Technik. Sie dient der Entfernung von Staub, den sauren Schadstoffen und anteilig den ökotoxischen Schadstoffen. Die "Feinreinigung", d. h. die Entfernung der ökotoxischen Schadstoffe kann dann vorteilhaft nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgen.

Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet bevorzugt im Temperaturbereich von 20 bis 250°C , der Obergrenze von Teflonfiltern. Werden keramische oder metallische Filter eingesetzt, dann sind auch höhere Temperaturen bis 800 und 1000°C möglich. Dies ist insbesondere dann von erheblichem Interesse, wenn das Verfahren zur Abscheidung von NO_x mit katalysatorbeaufschlagten oberflächenaktiven Substanzen in Anwesenheit von basischen Stoffen betrieben wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient zur Entfernung der ökotoxischen Schadstoffe aus den Abgasen von Müllverbrennungsanlagen, Sondermüllverbrennungsanlagen, Klärschlammverbrennungsanlagen, Industrieöfen, Hochöfen, Anlagen zur Verhüttung von Erzen und Metallen, chemischen Betrieben, Anlagen zur Oberflächenbehandlung von Metallen, zur Holzbehandlung (z. B. Trocknung von Spänen zur Spanplattenherstellung) sowie von Anlagen der Nahrungsmittelindustrie.

Neben den bereits im einzelnen angeführten ökotoxischen Schadstoffen können auch die in der TA Luft 1986 aufgeführten krebserzeugenden Stoffe aller Klassen und der MAK-List III und die organischen Stoffe der Klasse I, II und III abgeschieden werden. Im hohen Maße abscheidbar sind auch die dampf- und gasförmigen anorganischen Verbindungen der Klasse I, II und III.

Beispiel 1

Über 250 mg aktiviertes Aluminiumoxid (aktive Oberfläche 190 m^2 , Kornverteilung $100\% < 25\text{ }\mu\text{m}$) wurden bei 188°C $10,4\text{ l}$ eines Abgases der folgenden Zusammensetzung geleitet:

– Stickstoff	80 Vol.-%
– Sauerstoff	20 Vol.-%
– Feuchte	290 mg/l
– HCl	12,1 mg/l
– HgCl_2	0,72 $\mu\text{g/l}$

Von insgesamt $7,5\text{ }\mu\text{g HgCl}_2$ wurden $6,6\text{ }\mu\text{g}$ abgeschieden. Dies entspricht einem Abscheidegrad von 88%.

Wird anstelle Al_2O_3 Kieselgel mit einer aktiven Oberfläche von $320\text{ m}^2/\text{g}$ eingesetzt, dann beträgt der Abscheidegrad 86%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Gasen und Abgasen von anorganischen und organischen Schadstoffen durch Zugabe oberflächenaktiver Substanzen in den Gasstrom und deren Abscheidung an Filtern, dadurch gekennzeichnet, daß feinpulveriges aktiviertes Aluminiumoxid, Kieselgel, Kieselgur, feinpulverige Zeolithe und/oder ähnliche anorganische Stoffe in den Gasstrom eingeblasen, Gas und Feststoff durchmischt, die Feststoffe auf ein Flächenfilter aufgetragen, als erneuerbare, lockere, hinreichend tiefe Adsorptionsschicht auf dem Filter belassen und die Feststoffe von dort mechanisch mit Schadstoffen beladen entfernt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächenaktiven anorganischen Substanzen als feinpulveriges Material eingesetzt werden, deren Kornverteilung zu 100% kleiner $100\text{ }\mu\text{m}$ ist.
3. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Stoffe eingesetzt werden, deren Kornverteilung zu 100% kleiner $50\text{ }\mu\text{m}$ ist.
4. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß oberflächenaktive Stoffe eingesetzt werden, deren aktive Oberfläche 20 bis $1000\text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise 40 bis $500\text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere aber 50 bis 250 m^2 , beträgt.
5. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächenaktiven Stoffe mit Schwefel, Sulfiden oder schwefelabgebenden Substanzen zur Bindung von flüchtigen Schwermetallen und/oder mit Schwermetallen oder Schwermetallverbindungen, z. B. Vanadin, Wolfram, Molybdän, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Kupfer, Zinn, Zink und/oder Titan, zur Beschleunigung von Oxidations- oder Reduktionsreaktionen, wie die Oxidation von SO_2 zu SO_3 oder von NO zu NO_2 oder die Reduktion von NO_x mit NH_3 zu N_2 , beaufschlagt sind.
6. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Abscheidung von Quecksilber, Cadmium, Arsen, Antimon, Thallium und anderen flüchtigen Schwermetallen aus der Gruppe der anorganischen Schadstoffe und/oder von PCB's, CKW's, Dioxinen/Furanen und/oder PAK's eingesetzt wird.

7. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß den oberflächenaktiven Stoffen zur Bindung von sauren Schadstoffen, wie HCl und/oder SO₂ feste basische Substanzen, wie Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat u. dgl., in solchen Mengen zugesetzt werden, daß ihr Gehalt weniger als 50% beträgt.

8. Verfahren zur Reinigung von Gasen und Abgasen von anorganischen und organischen Schadstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß in einer 1. Stufe im wesentlichen eine Abscheidung der sauren Bestandteile mit herkömmlichen Reinigungsmethoden, z. B. Trockensorption, konditionierte Trockensorption, Sprühsorption oder Naßwäsche durchgeführt und dann in einer 2. Stufe die weitergehende Reinigung des Abgases nach den Verfahren der vorhergehenden Ansprüche erfolgt.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65